





**SUSPENSION POLYMERIZATION OF TETRAFLUOROETHYLENE**

**Patent number:** JP60188408  
**Publication date:** 1985-09-25  
**Inventor:** ROBAATO JIYON KABANOO  
**Applicant:** DU PONT  
**Classification:**  
- international: **C08F14/26; C08F14/00;** (IPC1-7): C08F2/18;  
C08F14/26  
- european: C08F14/26  
**Application number:** JP19850022132 19850208  
**Priority number(s):** US19840579568 19840213

**Also published as:**

 EP0152105 (A)  
 US4529781 (A)  
 EP0152105 (A)  
 EP0152105 (B)

**Report a data error he**

Abstract not available for JP60188408

Abstract of corresponding document: **US4529781**

In the suspension polymerization of tetrafluoroethylene to make granular polymers, presence of a selected salt of a perfluorinated nonanoate enhances desirable properties of the product and the process.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-188408

⑬ Int. Cl.

C 08 F 14/26  
2/18

識別記号

庁内整理番号

7349-4J  
7102-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 テトラフルオロエチレンの懸濁重合法

⑯ 特 願 昭60-22132

⑰ 出 願 昭60(1985)2月8日

優先権主張 ⑱ 1984年2月13日 ⑲ 米国(US) ⑳ 579568

㉑ 発 明 者 ロバート・ジョン・カ アメリカ合衆国ウェストバージニア州26105ビエンナ・フ  
バノー オックスボロドライブ4

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット  
ン・デ・ニモアス・ア ストリート1007  
ンド・カンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

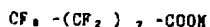
#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

テトラフルオロエチレンの懸濁重合法

##### 2. 特許請求の範囲

1. イオン性反応開始剤、及び少量の分散剤を存在させ、温度約50~100℃、圧力約 $10 \times 10^5 \sim 50 \times 10^5$  Paにおいて水性媒質中でテトラフルオロエチレンを懸濁重合させて粒状のポリテトラフルオロエチレンを製造する方法において、分散剤として式



但し式中Nは水素、アンモニウム、またはアルカリ金属である、

のパーフッ素化されたノナノエートを存在する水の重量に関し2~200 ppmの割合で使用することとを特徴とする方法。

2. パーフッ素化されたノナノエートにおいてNがアンモニウムである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 水性媒質は重合単量体としてテトラフルオロエチレンのみを含んでいる特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 水性媒質はテトラフルオロエチレン、及び得られた重合体がポリテトラフルオロエチレンのもつ非溶解加工性を保持するような量の一種またはそれ以上の他のエチレン型不飽和有機共重合可能単量体を含んでいる特許請求の範囲第1項記載の方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

本発明はテトラフルオロエチレンを懸濁重合させ、粒状の重合体を製造する方法の改良法に関する。

テトラフルオロエチレンの均質重合、及びテトラフルオロエチレンと非常に少量のエチレン型不飽和共重合可能単量体との共重合を水性媒質中において行うには二つのきわだって異った方法を使用することができる。懸濁重合と呼ばれるその一つの方法においては、分散剤をほとんどまたは全

く使用せず、普通「粒状樹脂」と呼ばれる沈澱した樹脂をつくるために攪拌を徹しく行う。他の方法においては水性の反応液の中に分散したコロイド状の大きさの粒子をつくるために十分な分散剤を用い、且つ攪拌は穏和に行う。水性分散重合と呼ばれるこの第二の方法においては、樹脂粒子の沈澱（即ち凝固）が避けられる。この二つの方法では全く異った生成物が得られる。粒状の生成物は種々の形に成形することができる。これに対し水性分散法によって得られる樹脂は成形できないが、分散液覆を行うかまたは潤滑媒質を用いてペースト押出し用の粉末に変えることにより加工される。これとは対照的に粒状樹脂はペースト押出しまたは分散液覆を行うことはできない。

しかし懸濁重合法においても、少量の分散剤が存在することは生じる粒状重合体の表面積を増加させるために成程度有利である。例えばアンダーソン（Anderson）の米国特許第3,245,872号を参照されたい。この特許の実施例8においては300

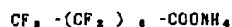
- 3 -

レン型不飽和単量体と共重合させて粒状のテトラフルオロエチレン重合体をつくることは当業界において公知である。テトラフルオロエチレン単量体、或いは必要に応じエチレン型不飽和単量体と共に典型的には重合開始剤を含む水性媒質と混合するかこれと接触させる。通常ガス状の単量体を加圧して媒質中に導入する。典型的な条件としては重合温度が50～100℃、好ましくは80～90℃、圧力が10～50×10<sup>5</sup> Paである。重合は通常徹しく攪拌したオートクレーブ中で行われる。

本発明において使用される重合開始剤はイオン性重合開始剤である。イオン性重合開始剤の例の中には無機例えば過硫酸塩、例えば過硫酸アンモニウムまたは過硫酸カリウムのようなアルカリ金属の過硫酸塩などが含まれる。重合を開始させる前に重合開始剤を加える。重合開始剤の使用量は重合温度、重合開始剤の種類、所望の重合体の分子番、及び所望の反応速度に依存する。即ちこの使用量は当業界の専門家に望まれる結果によって

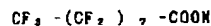
- 5 -

ppm のパーフルオロオクタノン酸アンモニウム、



を使用することが記載されている。他の分散剤を用いてさらに他の有利な性質を得ることが長い間の研究目標になっていた。

本発明においては粒状重合体をつくるためにテトラフルオロエチレンの懸濁重合に新規分散剤が使用され、これによって驚くべきことにはつくられる粒子の表面積が増加し、収率の損失は低下し、重合速度が改善される。この分散剤は式



但し式中Mは水素、アンモニウム、またはアルカリ金属である。

のパーフルオロ化されたノナノエートである。このようなノナノエートの混合物も必要に応じ使用することができる。

水性媒質中においてテトラフルオロエチレンを単独で重合させるか、または他の重合可能なエチ

- 4 -

レン型不飽和単量体と共重合させて粒状のテトラフルオロエチレン重合体をつくることは当業界において公知である。テトラフルオロエチレン単量体、或いは必要に応じエチレン型不飽和単量体と共に典型的には重合開始剤を含む水性媒質と混合するかこれと接触させる。通常ガス状の単量体を加圧して媒質中に導入する。典型的な条件としては重合温度が50～100℃、好ましくは80～90℃、圧力が10～50×10<sup>5</sup> Paである。重合は通常徹しく攪拌したオートクレーブ中で行われる。

必要に応じ分散剤を使用することができるが、これは陰イオン性の、実質的にテロメリゼーションを起さない分散剤である。分散剤を使用する場合、その使用量は通常水性分散剤中に使用される水の重量に関し約2～約200 ppmであり、且つコロイド状の重合体粒子を生じるには不十分な量である。分散剤は通常重合の開始前に加えられる。必要に応じ陽イオン性分散剤と共に少量の非イオン性分散剤を使用することもできる。

テトラフルオロエチレンは単独で（均質重合体のポリテトラフルオロエチレンをつくるため）、或いは他の共重合可能なエチレン型不飽和有機単量体と共に用いられる。該単量体の使用量は得られる重合体粒子に望まれる性質に依存するが、それはテトラフルオロエチレン共重合体が熔融加工性をもつに至るほど多量ではない。換言すれば、得られる重合体は熔融加工性をもたない重合体で

- 6 -

ある。特に好適な共重合可能単量体は炭素数3～7のパーフルオロ(末端不飽和オレフィン)、例えばヘキサフルオロプロピレン、及び炭素数3～7のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、例えばパーフルオロ(n-プロピルビニルエーテル)である。本明細書及び添付特許請求の範囲の両方において「ポリテトラフルオロエチレン」という言葉は均質重合体及び上記の共重合体を意味するものとする。

「熔融加工性をもたない」という言葉は380℃における見掛けの熔融粘度が少なくとも $1 \times 10^8$ ポイズの重合体を意味する。熔融粘度は焼結した試料片を380℃に保ちその引張りクリープを測定することによって決定される。さらに詳細には12gの成形用粉末を0.152cmのゴムの膜(caul)と紙のスぺーサーとの間で直径7.6cmの型に入れる。次に140.6 kg/cm<sup>2</sup>の値に達するまで型に徐々に圧力を加える。この圧力を2分間保持した後ゆっくりと圧を緩める。型から試料の円板を取り出し

- 7 -

ゴム膜と紙のスぺーサーとを離した後、30分間380℃において焼結する。次に炉を約1℃/分の速度で280℃に冷却し、試料を取り出す。幅0.152～0.165 cm、厚さ0.152～0.165 cm、長さが少なくとも6 cmの亀裂のない矩形のスライバーを切取る。この寸法を正確に測定し、断面積を計算する。スライバーで被覆した鋼の針金を巻付けて試料のスライバーの各端に石英の棒を取り付ける。巻付けた鋼線の間の間隔は4.0 cmである。この石英棒と試料とのアセンブリーを柱状の炉の中に入れ、4 cmの試験長を380 ± 2℃の温度に加熱する。下の石英棒に錐を取り付けて試料のスライバーから吊下げられた全重量が約4gになるようにする。伸びの測定値対時間の関係が得られ、30分と80分との間の区間でクリープ曲線に対する傾斜の最良の平均値を測定する。比熔融粘度、これは見掛けの熔融粘度と呼ぶ方が良いが、これは次の関係から計算される。

$$\eta_{app} = (W L t g) / 3 (d L t / d t) A t$$

- 8 -

但し  $\eta_{app}$  = 見掛けの熔融粘度

$W$  = 試料にかかる荷重(g)

$L t$  = 380℃における試料の長さ(cm)

(4.32 cm)

$g$  = 重力の定数(980 cm/sec<sup>2</sup>)

$d L t / d t$  = 荷重をかけた時の試料の伸び率

= 伸び対時間のグラフにおける傾斜

(cm/sec)

$A t$  = 380℃における試料の断面積(cm<sup>2</sup>)

(室温に比べ380℃においては37%

の面積増加)

重合は、水炸混合物の固体分含量(即ち重合体含量)が混合物の約15～40重量%になるまで続けられる。

本発明において分散剤として使用されるパーフッ素化されたノナノエートは使用する水の重量に關し2～200ppmの量で存在するが、使用する懸濁重合の条件下においてコロイド状の粒子を生成するには不十分の量である。

- 9 -

本発明において得られる樹脂は従来公知の粒状テトラフルオロエチレン重合体と同じ品質をもち、同じ方法で用いられる。例えばこの重合体は成形品をつくるのに有用である。

下記の実施例により本発明を詳細に例示する。テトラフルオロエチレンの懸濁重合は単量体の純度及び重合器の清浄度に敏感なために正確に再現することが困難であるから、異なった日に行われた重合実験は一般的には比較できない。下記実施例においては同じ日に行われた実験の間で比較がなされている。

#### 実施例

二枚の羽根をもった攪拌機を備えたオートクレーブに鉱物質を除去した水、「トリトン(Triton) X-100」溶液、及びフッ素化された表面活性剤を(表1記載の割合で)加える。実施例I及び対照例A～Dにおいては、フッ素化された表面活性剤は水溶液として加えた。対照例B及びDに使用した表面活性剤は水酸化アンモニウムで中和し

- 10 -

た。

オートクレーブを表記の温度に加熱し、真空に引き、3 回残留空気を除去する。

オートクレーブを800 RPM で攪拌し、過硫酸アンモニウム反応開始剤の溶液を加える。圧力が250 psi (1.72MPa) に達するまでテトラフルオロエチレンを加える。圧力の低下で示されるように反応が始まった後は、さらにテトラフルオロエチレンを加えて圧力を250 psi (1.72MPa) に保つ。所望の量のテトラフルオロエチレンを加え終わった後、供給流を停止し、真空が得られるまで単量体を反応させる。冷却後、オートクレーブの内容物を取り出し、母液から固体分を分離する。重合体の塊から生成した多量の接着物を除去する。乾燥させた重合体の表面積はBET 法（「クワンタソルブ [Quantasorb] 法」）により決定した。この方法は次のようにして行われる。

試料を冷却し、重合体に窒素を吸着させる。次に試料を温めて窒素を脱着させ、その量を熱伝導

度検出器で測定する。

使用したフッ素化表面活性剤を次に示す。

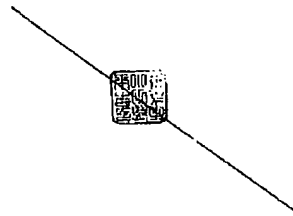
FC-143: パーフルオロカプリル酸アンモニウム異性体の混合物。異性体の主成分は炭素数8 の線状異性体である。

n-パーフルオロカプリル酸

n-パーフルオロデカノン酸

ω-ヒドロパーフルオロノナノン酸アンモニウム

パーフルオロノナノン酸アンモニウム



- 11 -

- 12 -

第 1 表  
実施例 I 及び対照例 A~D

	A	B	C	D
水、部	227,000	227,000	227,000	227,000
「トリトン」溶液 (0.228 g/l), (部)	100	100	100	100
過硫酸アンモニウム (部)	1	1	1	1
フッ素化表面活性剤 種類	FC-143	パーフルオロ カプリル酸	パーフルオロ ノナノン酸ア ンモニウム	ω-ヒドロパ ーフルオロカ プリエート
部	2.0	1.8	2.2	1.8
モル/l	$2.04 \times 10^{-3}$	$2.04 \times 10^{-3}$	$2.04 \times 10^{-3}$	$1.83 \times 10^{-3}$
テトラフルオロエチレン、 部	81,720	81,720	81,720	81,720
重合温度	62°C	62°C	62°C	62°C
反応時間、(分)	50	63	58	80
接着性物質、(部)	8810	59,000	16,800	77,180
母液中の固体分 (%)	1.30	1.41	1.14	1.91
表面積, m <sup>2</sup> /g	3.88	5.02	8.04	4.18

これらの実験の結果を次に示す。

i. 本発明の分散剤は得られた重合体の表面積を最大にする( $0.04\text{m}^2/\text{g}$ )。

ii. 本発明の分散剤は母液中の固体分の割合を最低にする。このことは表面積を高くするという観点から特に価値がある。通常高い表面積を得るためには、分散剤の濃度を高くしなければならない。そのため母液の中に重合体が失われて収率が低下する。

iii. 実施例1と対照例Cとでは唯1個のフッ素原子しか異っていないが、この両者の間で反応時間、接着性、表面積及び母液には著しい差が存在する。

#### 実施例2 一般的方法

オートクレーブに88,700部の銀物質を除去した水、1部の過硫酸アンモニウム、2.5部のクエン酸(接着性物質を除去するため)、1.8部の「トリトン(Triton) X-100」0.74%溶液、及び表記のフッ素化された表面活性剤を加える。オートク

レーブを真空に引いて空気を除去し、テトラフルオロエチレンを加えて圧力を250 psi(1.72MPa)に上昇させる。圧力の低下で示されるように反応が始まった後には、さらにテトラフルオロエチレンを加えて圧力を250 psi(1.72MPa)に保つ。全部で32,700部のテトラフルオロエチレンを加え終わった後、供給流を停止し、真空が得られるまでオートクレーブ中で反応を行わせる。冷却後、オートクレーブの内容物を取り出す。表面積は実施例1におけると同様にクワンタソルブ法により決定した。



- 14 -

- 15 -

第 2 表

実施例 2 A 及び 2 B 対照例 E 及び F	フッ素化表面活性剤 種類		反応時間 (分)	表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
		部		
E	FC-143	2.7	57.0	3.72
F	FC-143	2.4	54.5	3.51
2 A	パーフルオロノナン酸 アンモニウム	2.0	49.4	3.90
2 B	"	1.7	44.6	3.68

実施例2においては、2A及び2Bにおけるように  
パーフルオロノナノエートの量を少なくし、対照  
例E及びFに比べ著しく短い反応時間で与えられ  
た表面積が得られることが示されている。

特許出願人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモア

ス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平 吉



外1名